

(пр. гр. симм. Fd3m). Ионообменные формы, содержащие ионы Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , получали путем дальнейшего ионного обмена вольфрамосурьмяной кислоты состава H_3OWSbO_6 в щелочных растворах или растворах солей вышеуказанных металлов по стандартной методике. Ионообменную емкость определяли по изотермам ионного обмена. Для получения образцов с различной степенью замещения изменяли концентрацию растворов. Структурные параметры ионозамещенных форм исследовали методом рентгеновского анализа на дифрактометре ДРОН 3 (фильтрованное $\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Из полученных данных следует:

1) Вольфрамосурьмяная кислота обладает высокой избирательностью к ионам Na^+ , K^+ , Ag^+ , ее ионообменная емкость достигает значения равного 2,4 мг-экв/г, что соответствует полному замещению ионов водорода на ионы металлов.

2) При ионном обмене не происходит изменение симметрии кристаллической решетки. Все полученные фазы MeWSbO_6 (где $\text{Me}^+ - \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Ag^+). В то же время, на рентгенограммах фиксируется перераспределение интенсивности рефлексов с четными и нечетными индексами и происходит изменение параметра элементарной ячейки. Это свидетельствует о заполнении ионами металлов 16d-позиций структуры типа пироклора, т.е. ионный обмен носит объемный характер и осуществляется путем встречной диффузии ионов Me^+ (где $\text{Me}^+ - \text{Li}^+$, Na^+ , K^+ , Ag^+) в структуру образца и диффузия протонных группировок в раствор.

ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЙ ПЕРЕНОС И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ Ln СО СТРУКТУРОЙ «ДЕФЕКТНОГО» ШЕЕЛИТА

Янчишин М.П., Вяткин И.А., Пестерева Н.Н.,

Карапетян А.В., Ждановских В.О.

Уральский федеральный университет

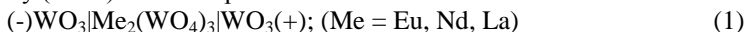
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Настоящее исследование направлено на синтез и изучение транспортных свойств вольфраматов РЗМ $\text{Ln}_2(\text{WO}_4)_3$ со структурой «дефектного» шеелита. В структуре шеелита CaWO_4 , при замене трех атомов Ca на два атома Me^{3+} , образуется «дефектная структура шеелита» $\text{Me}_{2/3}[\text{V}_{\text{Me}}]_{1/3}\text{WO}_4$. Характерным свойством этих объектов является то, что выше некоторой температуры, упорядоченное распределение структурных вакансий V_{Me} меняется на статистическое. Перенос заряда и массы в соединениях этого класса практически не изучен.

Вольфраматы $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{La}$) были получены по стандартной керамической технологии из оксидов металлов Me_2O_3 ($\text{Me} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{La}$) и оксида вольфрама WO_3 при ступенчатом повышении температуры ($500 \dots 1000^\circ\text{C}$) с промежуточными перетираниями. Однофазность полученных образцов контролировалась методом РФА.

На первом этапе были изучены температурные зависимости проводимости и рассчитаны эффективные энергии активации. В ходе эксперимента было установлено, что наибольшей проводимостью (значение σ приведено для $T=950^\circ\text{C}$) обладают $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\sigma=3.55 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\sigma=1.70 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$), наименьшее значение проводимости наблюдалось у $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\sigma=1.45 \cdot 10^{-5} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$).

Далее была проведена серия опытов по электроповерхностному переносу (ЭПП) в симметричных ячейках

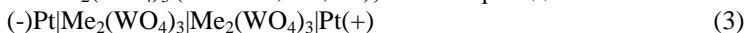


при 950°C . Для $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$ результаты по ЭПП качественно согласовались с данными, полученными для данного объекта ранее: наблюдалась убыль массы катодной секции $\text{WO}_3(-)$ за счет втягивания микроколичеств WO_3 на внутреннюю поверхность керамики $\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3$. В пропитанной WO_3 области вольфрамата образуется 2-х фазный композит $\{\text{WO}_3/\text{Eu}_2(\text{WO}_4)_3\}$. Для ячеек с $\text{Nd}_2(\text{WO}_4)_3$ и $\text{La}_2(\text{WO}_4)_3$ проведенные эксперименты оказались изначально некорректными, поскольку границы $\text{WO}_3/\text{La}(\text{Nd})_2(\text{WO}_4)_3$ являются не эвтектическими, а реакционными, что следует из фазовых диаграмм. На границах, $\text{WO}_3/\text{La}(\text{Nd})_2(\text{WO}_4)_3$, независимо от наложения поля, первичными являются химические взаимодействия



на скорость которых возможно влияла внешняя разность потенциалов.

Методом Тубандта изучена природа ионных носителей в вольфраматах $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{La}$), опыты проведены в ячейках



в атмосфере воздуха при температуре 950°C . В экспериментах всегда наблюдали убыль массы катодной секции, что указывает на вклад анионного переноса массы. Согласно литературным данным, основным носителем заряда в $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$, вносящим вклад в изменение массы, является ион $\{\text{WO}_4\}^{2-}$. Используя закон Фарадея и учитывая, что величина $\Delta m(-)$ равна массе WO_3 , перенесенного током из $(-)$ в $(+)$ секцию $\text{Me}_2(\text{WO}_4)_3$ ($\text{Me} = \text{Eu}, \text{Nd}, \text{La}$), рассчитали числа переноса ионов $\{\text{WO}_4\}^{2-}$, которые лежат в пределах $\text{two}_4^{2-} = 0,05 \dots 0,30$.

Авторы признательны Нейману А.Я. за постановку задачи и помощь в обсуждении результатов.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ Ni-P-TiO₂ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ СВОЙСТВА И КАТОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ В КИСЛОЙ И ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДАХ

Субакова И.Р., Петухов И.В.

Пермский государственный национальный исследовательский
университет

614990, г. Пермь, ул. Букирева, д. 15

Композиционные Ni-P-TiO₂ покрытия получали химическим осаждением. Содержание фосфора в покрытиях составляло 7,5-8,0 мас. %. В раствор химического никелирования вводили частицы порошка TiO₂ с размерами 200-300 нм производства компании Evonic-Degussa в количестве – 0,5, 1 и 2 г/л. Для поддержания частиц во взвешенном состоянии в процессе осаждения покрытий раствор химического никелирования в одном случае перемешивали барботированием воздуха, в другом – механической мешалкой.

По данным электронно-микроскопического исследования частицы TiO₂ включаются в покрытие более равномерно в случае механического перемешивания. При сопоставимом содержании дисперсной фазы в растворе при механическом перемешивании, которое более интенсивное чем барботирование, содержание частиц TiO₂ в покрытии выше, что обусловлено включением частиц в результате столкновения с растущей поверхностью в процессе осаждения. При этом по мере увеличения содержания дисперсной фазы в покрытии возрастает их микротвердость с 4,84±0,23 (в отсутствии частиц TiO₂) до 7,28±0,51 ГПа при максимальном содержании частиц TiO₂ порядка 18 мас. %.

Включение частиц TiO₂ также сказывается на электрохимическом поведении покрытий. В частности нами была исследована каталитическая активность данных покрытий в катодной реакции выделения водорода (РВВ) в 1 н H₂SO₄ и 1н КОН (см. табл.).

Раствор химического никелирования	ω_{TiO_2} , мас.%	Коэффициенты уравнения Тафеля			
		1 н H ₂ SO ₄		1 н КОН	
		a_k , В	b_k , В	a_k , В	b_k , В
Исходный образец	-	0,34	0,06 5	0,52	0,1